ISSN: 2594-6153

Análise do efeito da fluorescência produzida na amostra na análise dos espectros Raman de amostras de gasolina utilizando LPA2v e PCA

Alexandre Antonio Barelli[1], Wallace Alfredo Travassos Jr.[1], Dorotea Vilanova Garcia[1], Landulfo Silveira Jr.[1,2], Marcos Tadeu T. Pacheco[1,2]

[1] Universidade Santa Cecília, Santos – SP, Brasil.
[2] Universidade Anhembi Morumbi, São Jose dos Campos – SP, Brasil.

E-mail: ale156ale@hotmail.com; wt_sv@yahoo.com.br

Resumo: O trabalho se propõe a avaliar o efeito do ruído de fluorescência (ruído de fóton ou "*shot noise*") na classificação dos espectros de amostras de gasolinas padrão e adulteradas obtidas em postos de combustíveis na região de Santos/SP. Foram obtidas 15 amostras de diferentes postos de abastecimento, sendo 5 amostras padrão e 10 contendo algum tipo de adulteração (maior concentração de etanol ou presença de solvente orgânico). As técnicas de Lógica Paraconsistente Anotada com anotação de dois valores (LPA2v) e a análise de componente principal (PCA) com análise discriminante foram empregadas buscando-se verificar até que ponto a influência de diferentes níveis de ruído de fluorescência impactaria a classificação das amostras. Os resultados demonstraram que o ruído de fluorescência impacta a classificação das amostras, onde menores níveis de ruído (até 100 contagens) foram classificados corretamente pela LPA2v, enquanto que maiores níveis de ruído (200 contagens) promoveram melhor classificação para a técnica PCA.

Palavras-chave: gasolina; espectroscopia Raman; ruído de fluorescência LPA2v; PCA; classificação.

Analysis of the effect of fluorescence noise ("shot noise") in the Raman spectra of gasoline C samples using LPA2v and PCA

Abstract: The work aims to evaluate the effect of fluorescence noise (photon noise or "shot noise") in the classification of spectra of specimens of standard and adulterated gasoline obtained in gas stations in the region of Santos/SP. 15 samples were obtained from different filling stations, 5 samples without adulteration and 10 samples containing adulteration (higher concentration of ethanol or presence of organic solvent). The Annotated Paraconsistent Logic techniques with annotation of two values (LPA2v) and the principal component analysis (PCA) with discriminant analysis were used in an attempt to verify to what extent the influence of different levels of fluorescence noise would impact the classification of the samples. The results demonstrated that the fluorescence noise impacts the classification of the samples, where lower noise levels (up to 100 counts) were correctly classified by LPA2v, while higher noise levels (200 counts) promoted a better classification for the PCA technique.

Keywords: gasoline; Raman spectroscopy; fluorescent noise; LPA2v; PCA; classification.

Introdução

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos obtida na destilação do petróleo e utilizada como combustível em motores baseado no ciclo Otto. A gasolina saindo das refinarias é encaminhada para as distribuidoras, onde recebe aditivos que visam aumentar a

sua octanagem, promover a limpeza dos bicos injetores e câmara de combustão e diminuir a emissões de poluentes [1]. Na gasolina brasileira, é necessária a adição de 27% de etanol na gasolina comum e 25% de etanol na gasolina "premium" segundo a Portaria MAPA nº 75 de 05/03/2015 [2].

Um problema que ocorre com a gasolina comum é a modificação de sua composição com a adição de etanol acima do permitido [3] e de solventes como aguarrás, óleo diesel, querosene e refinados petroquímicos [4]. A adulteração prejudica os consumidores com o aumento do consumo de combustível, baixo desempenho do veículo e danos causados aos motores [5].

A análise da qualidade de combustíveis como a gasolina comercial pode ser realizada pela técnica de espectroscopia Raman. A técnica Raman é baseada no espalhamento inelástico de uma fonte de luz monocromática (laser) de frequência f_o quando a mesma incide em uma molécula e é polarizada por esta luz. A maior parte da radiação incidente é espalhada sem qualquer mudança na sua frequência (f_o), enquanto que uma pequena parte é espalhada com mudança na frequência (f_R, espalhamento Raman) e que depende dos níveis de energia vibracional da molécula [6]. O espectro Raman registra a diferença entre a energia da radiação incidente e a espalhada ($f_R - f_o$) que é chamada de deslocamento Raman [7].

Devido à fraca intensidade, o espalhamento Raman possui algumas limitações pois compete com fontes de ruído como por exemplo a presença de fluorescência induzida pelo laser, ruídos gerados pela matriz CCD e radiação cósmica [8]. A fluorescência decorre do decaimento radiativo de uma molécula excitada por uma fonte de luz visível ou ultravioleta, que promove os elétrons do estado fundamental para seus orbitais mais elevados. Interrompida a fonte, estes elétrons retornam a seus orbitais do estado fundamental. Caso os elétrons estejam emparelhados com os elétrons de seus orbitais de origem (estado singleto), nas transições que liberam fótons, ocorre a fluorescência [9]. Esta fluorescência soma-se ao espalhamento Raman da molécula, degenerando a qualidade do sinal Raman pois adiciona ruído de fóton ("shot noise") ao sistema de coleta de sinal baseado em câmera CCD.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes níveis de fluorescência presentes nos espectros Raman na classificação de amostras de gasolina padrão e gasolina adulterada com uso de técnicas de discriminação baseadas em Lógica Paraconsistente Anotada de dois valores (LPA2v) e análise de componente principal (PCA). Pretendeu-se detectar alterações na composição da gasolina e qual o nível de interferência produzido pela fluorescência é prejudicial a essa análise.

Material e métodos

Foram obtidas 15 amostras de gasolina em postos de combustíveis de bandeira e sem bandeira da cidade de Santos/SP e analisadas por espectrômetro Raman dispersivo conforme descrito por Bezerra et al. [1]. Os postos denominados 3, 4, 5, 13 e 15 (numeração proposta por ordem de coleta) foram postos de bandeira que possuem gasolina normalizada (padrão), enquanto que os demais postos foram postos sem bandeira, e considerados postos com adulteração conforme trabalho de Bezerra et al. [1]. Os espectros foram obtidos em tréplica, totalizando 45 espectros. Estes espectros foram submetidos a processamento de retirada de linha de base e retirada de raios cósmicos.

Os espectros tiveram suas características de ruído de fóton alteradas da seguinte forma: adição de ruído aleatório de intensidade de 45, 71, 100, 140, 175, 200 e 250 contagens (onde a contagem é a intensidade arbitrária de um "pixel" da câmera CCD na faixa dinâmica de intensidade de 1 a 65.000, considerando 65.000 a máxima intensidade coletada em uma aquisição). Os sinais sem adição de contagens (contagens originais) foram chamados de "sinais limpos". Os espectros foram gravados em planilha Excel, que foi processada pela LPA2v e pela PCA com análise discriminante por distâncias linear, quadrática e de Mahalanobis visando classificar os espectros em gasolina "não adulterada" e gasolina "adulterada". Em ambas as técnicas foram utilizados algoritmos desenvolvidos no software Matlab.

Resultados e discussão

Com a aplicação da técnica LPA2v por algoritmo desenvolvido no software Matlab, obteve-se os resultados de classificação em grupos "não adulterada" e "adulterada" por faixa de valores de contagens vistos na Tabela 1.

Com a aplicação da técnica PCA por algoritmo desenvolvido no software MatLab, obteve-se os resultados de classificação em grupos "não adulterada" e "adulterada" por faixa de valores de contagens vistos na Tabela 2. Os melhores resultados foram obtidos com a classificação utilizando distância quadrática e os coeficientes da PCA (*coeff*) de 1 a 5.

Tabela 1. Resultados da classificação das amostras de gasolina por LPA2v.

	Ruídos							
	Limpo	45 Counts	71 Counts	100 counts	140 Counts	175 Counts	200 Counts	250 Counts
Posto 01	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 02	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 03	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 04	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 05	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 06	NÃO ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 07	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 08	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 09	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 10	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 11	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 12	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 13	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA
Posto 14	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 15	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	NÃO ADULTERADA
ERRO	6,67%	0,00%	0,00%	6,67%	20,00%	13,33%	20,00%	20,00%

Tabela 2. Resultados da classificação das amostras de gasolina por PCA. Os resultados foram obtidos com a classificação utilizando a distância quadrática usando os coeficientes da PCA (PCs) de 1 a 5.

	Ruídos							
	Limpo	45 Counts	71 Counts	100 counts	140 Counts	175 Counts	200 Counts	250 Counts
Posto 01	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 02	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 03	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA
Posto 04	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA
Posto 05	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA
Posto 06	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	ADULTERADA	NÃO ADULTERADA
Posto 07	ADULTERADA	ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 08	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 09	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 10	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 11	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 12	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 13	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA
Posto 14	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA	ADULTERADA
Posto 15	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA	NÃO ADULTERADA
ERRO	6,67%	6,67%	13,33%	6,67%	6,67%	13,33%	0,00%	6,67%

As células vermelhas na Tabela 2 indicam os erros de classificação encontrados para a classificação via PCA, como por exemplo, linha do Posto 6, a amostra apareceu como gasolina "não adulterada" em todos os valores de contagens, com exceção da contagem 200, onde apareceu corretamente classificado. O Posto 7 apareceu como gasolina "não adulterada" em contagens 71 e 175, erroneamente classificado.

Nas linhas ERRO das Tabelas 1 e 2 estão indicadas as porcentagens de erro dos resultados. Notou-se que os menores erros de classificação (0,0 %) ocorreram para a LPA2v com níveis de ruído de fóton de 41 e 75 contagens. Para a PCA, o menor erro de classificação (0,0 %) ocorreu para a contagem 200.

Analisando os resultados das colunas Limpo das Tabelas 1 e 2, as duas técnicas indicam que a gasolina do Posto 6 foi considerada "não adulterada", sugerindo um erro sistemático no espectro desta amostra que não foi capaz de ser corrigido por nenhuma das duas técnicas de classificação. A técnica LPA2v considera o Posto 6 como gasolina "adulterada", ou seja acerta a classificação quando o ruído de fóton apresentou valores de 45 e

71 contagens, enquanto que a técnica PCA acerta essa classificação com o ruído de fluorescência em 200 contagens, Este resultado é interessante pois demonstrou que presença de ruído de fóton, decorrente da fluorescência das amostras, pode ser fator de ajuste da informação espectral para uma correta classificação das amostras no modelo baseado em LPA2v.

Na Tabela 3, referente às técnicas LPA2v e PCA, estão indicadas as quantidades e porcentagens dos conflitos encontrados por ruído de fluorescência e destacados em vermelho nas Tabelas 1 e 2. As porcentagens em cada faixa de fluorescência foram calculadas em relação ao resultado real de cada uma das 15 amostras.

Tabela 3. Número de conflitos resultantes da classificação via LPA2v e via PCA.

	Número de conflitos - LPA2v							
	Ruído de fóton (contagens)							
	Limpo	45	71	100	140	175	200	250
Gasolina adulterada	1	0	0	0	0	0	0	0
Gasolina sem adulteração	0	0	0	1	3	2	3	3
Erro	7%	0%	0%	7%	20%	13%	20%	20%
	Número de conflitos - PCA							
	Ruído de fóton (contagens)							
	Limpo	45	71	100	140	175	200	250
Gasolina adulterada	1	1	2	1	1	2	0	1
Gasolina sem adulteração	0	0	0	0	0	0	0	0
Erro	7%	7%	13%	7%	7%	13%	0%	7%

Tanto a técnica LPA2v quanto a PCA apresentaram o erro para a amostras do Posto 6 quando nenhum ruído de fóton estava presente devido às características de coleta destes espectros (tempo de 30 s). A técnica LPA2v conseguiu classificar corretamente todas as amostras de gasolinas nas faixas de ruído de 45 a 71 contagens, enquanto que, entre 100 e 250 contagens foram verificadas várias inconsistências, com erros variando entre 7% e 20%. Estes erros ocorreram somente para as gasolinas sem adulteração, ressaltando que a técnica LPA2v detectou corretamente as gasolinas adulteradas em todas as faixas de fluorescência, com exceção no posto sem incidência da fluorescência (Posto 6). Por outro lado, a técnica PCA apresentou nas faixas de fluorescência erro máximo de 13%. Ao contrário da LPA2v, detectou corretamente as gasolinas sem adulteração em todas as faixas de fluorescência, errando somente as adulteradas.

Conclusões

Os resultados demonstraram que a presença de ruído de fóton devido à fluorescência ("shot noise") afeta a classificação das amostras de gasolina em "não adulterada" e "adulterada" utilizando as técnicas de LPA2v e PCA. Quando as amostras não possuem fluorescência, os resultados foram idênticos, com a mesma amostra (Posto 06) com erro de classificação (6,7 % de erro). Nas amostras com presença de ruído de fóton, a técnica LPA2v apresentou 100% de acertos nas classificações com 45, 71 e 100 contagens. Já a técnica PCA foi capaz de ter 100% de acerto com ruído de 200 contagens. Estes resultados demonstraram que as técncias LPA2v e PCA são capazes de discriminar variáveis espectrais que diferenciam gasolinas comuns não adulteradas das gasolinas adulteradas e usar essas varáveis para classificar corretamente a presença ou não de adulterantes.

Referências

1. Bezerra, A.C.M.; Silva, D.O.; Matos, G.H.M. et al. Quantification of anhydrous ethanol and detection of adulterants in commercial Brazilian gasoline by Raman spectroscopy. Instrumentation Science & Technology. 47(1): 90-106, 2019.
2. Ministério de Estado da Agricultura Pecuária. Portaria MAPA No 75, de 05/03/2015. Fixa o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina. Disponível em: https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=281775. Acesso em: 15/08/ 2020.
3. Oliveira, F.S.D.; Teixeira, L.S.G.; Araújo, M.C.U. et al. Screening Analysis to Detect adulterations in brazilian gasoline samples using distillation curves. Fuel. 83(7-8): 917-923, 2004.
4. Teixeira, L.S.G.; Guimarães, P.R.B.; Pontes, L.A.M. et al. Studies on the effects of solvents on the physicochemical properties of automotive gasoline. Society of Petroleum Engineers. 69587: 1-6, 2001.
5. Wiedmann, L.S.M. Curso em qualidade de combustíveis automotivos: cromatografia gasosa e espectrometria de massas na caracterização da gasolina. Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. 15 a 18 de junho 2003, Rio de Janeiro, RJ.
6. Rodrigues, A.G.; Galzerani, J.C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. Revista Brasileira de Ensino Física. 34(4): 1-9, 2012.
6. Aquino, J.C.R. Estudo da estabilidade das propriedades estruturais, vibracionais e hiperfinas de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Cr após tratamento térmico. Dissetação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 2014, 122 p.
7. Faria, D.L.A; Afonso, M.C.; Edwards, H.G.M. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia. 12: 249-267, 2002.
8. Kwiatkowski, A.; Gnyba, M.; Smulko, J. et al. Algorithms of chemicals detection using Raman spectra. Metrology and Measurement Systems. 16(4): 549-560, 2010.
9. Ottoni, M.H.F. Indução de fluorescência interferente em culturas de linfócitos humanos pelo tratamento com três extratos vegetais. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2017, 95 p.